



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 23 995 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 23 995.0  
㉔ Anmeldetag: 28. 7. 90  
㉕ Offenlegungstag: 30. 1. 92

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 60 H 3/00**  
B 01 J 35/04  
B 01 J 23/40  
B 01 J 21/06  
// B01D 53/36, B01J  
23/06

DE 40 23 995 A 1

⑦① Anmelder:  
Rütgerswerke AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Oeste, Franz D., 6309 Münsenberg, DE

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Frischluft- und/oder Innenluftreinigung in Kraftfahrzeugen

⑤⑦ Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Frischluft- und Innenluftreinigung in Kraftfahrzeugen mittels eines mit Photonen bestrahlten Photokatalysators wird die zu reinigende Luft über einen Katalysator oder eine Katalysatorkombination geleitet, der in einem fixierten Festbett angeordnet ist, und der mit einer Strahlung im Bereich von 300 bis 400 nm bestrahlt wird.

DE 40 23 995 A 1

## Beschreibung

In bestimmten Verkehrssituationen, wie z. B. in Tunnels oder Parkhäusern oder neben frisch gedüngten Feldern sind die Fahrzeuginsassen durch die eindringende Frischluft erheblichen Emissionen von organischen und anorganischen Schadstoffen ausgesetzt.

Zur Minimierung vor allem der Geruchskomponenten von Schadstoffen wird die Filtration der mit physikalisch und/oder chemisch wirksamen Adsorbentien wie Aktivkohle und ggf. in Verbindung mit einem Staubfilter beschrieben.

Diese Filtersysteme haben den Nachteil, daß die Sorptionskapazität der Adsorbentien begrenzt ist. Zudem werden niedrigsiedende Komponenten, wie z. B. Kohlenmonoxid, nicht in der wünschenswerten Weise zurückgehalten.

Andere chemisch wirksame Filter, in denen die Schadstoffe katalytisch oxidiert werden, wurden für die Schadstoffreinigung mit stationären Anlagen vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich um die Oxidation der Schadstoffe an Halbleitern, wie Titandioxid, die durch Bestrahlung mit Photonen geeigneten Energieinhaltes angeregt werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Schadstoffe chemisch mineralisiert werden und z. B. im Fall der Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  und Wasser umgesetzt werden.

In der Zeitschrift *Journal of Catalysis*, 113 (1988) 2, Seiten 549 bis 555 wird die oxidierende photokatalytische Mineralisierung von organischen Verbindungen an  $\text{TiO}_2$ -beschichtetem Silicagel beschrieben.

Es ist bekannt, daß Photonen mit einer Wellenlänge zwischen 300 und 400 nm geeignet sind, um am  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator die gewünschten Reaktionen ablaufen zu lassen. Dieser Wellenlängenbereich ist überdies deshalb besonders geeignet, weil dabei die störende Ozonbildung aus  $\text{O}_2$ , die bei kürzeren Wellenlängen auftritt, noch nicht erfolgt.

Als Photonenquellen eignen sich daher z. B. mit geeigneten Metallhalogeniden dotierte Quecksilberdampflampen, deren Strahlungsmaximum bei 300 bis 400 nm liegt.

Am Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Hannover wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem an feinteiligem Rutilaerosol in einem Wirbelbett, das mit dem Licht einer Quarzlampe, das reich an UV-Strahlen ist, die Schadstoffe abgebaut werden.

Dieses Verfahren ist jedoch für die Handhabung in einem ungleichförmig bewegten Fahrzeug ungeeignet, weil das Wirbelbett dabei einer ständig veränderten Beschleunigung sowohl nach Richtung und Betrag ausgesetzt ist, so daß die Wirbelbettausdehnung ständig von der idealen Ausdehnung abweicht.

Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens im Fahrzeug ergibt sich dadurch, daß die Frischluftmenge, die durch das Wirbelbett hindurchgezogen wird, je nach Frischluftbedarf unterschiedlich ist. Hierdurch ergeben sich ebenfalls Ausdehnungen des Wirbelbettes, die von der idealen Ausdehnung abweichen.

Es besteht daher die Aufgabe, ein einfaches Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, mittels derer die Reinigung der Frischluft auch in einem ungleichförmig bewegten Kraftfahrzeug an dem photokatalytisch wirksamen Halbleiterkatalysator durchgeführt werden kann, ohne die beschriebenen Nachteile aufzuweisen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3 und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Ansprüche 4

bis 15.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die zu reinigende Luft über einen Katalysator oder eine Katalysatorkombination geleitet wird, der in einem fixierten Festbett angeordnet ist und der mit einer Strahlung im Bereich von 300 bis 400 nm bestrahlt wird, wobei bevorzugt die Strahlungsquelle und das Katalysatorfestbett relativ zueinander ununterbrochen oder zeitweise bewegt werden. Der Katalysator, d. h., die photokatalytisch wirksame Komponente besteht aus einem Halbleiter und ggf. einem zusätzlichen Cokatalysator aus der Gruppe der Stoffe, die  $\text{CO}$  chemisorbieren, insbesondere der Platinmetalle.

Dementsprechend ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Frischluft- und Innenluftreinigung in Kraftfahrzeugen eine Anordnung eines mit Photonen bestrahlten Photokatalysators auf Halbleiterbasis, wobei die photokatalytisch wirksame Komponente sowie ggf. der Cokatalysator in einem fixierten Festbett in einem Gehäuse radial um eine Strahlungsquelle angeordnet sind.

Das das Katalysatorbett enthaltene Gehäuse sowie die nicht für den Photonen durchtritt notwendigen Teile der Photonenquelle sind innen bzw. außen verspiegelt.

Als Strahlungsquelle dient eine Quecksilberdampflampe, deren Strahlungsmaximum bevorzugt bei 300 bis 400 nm liegt. Die Strahlungsquelle ist im Gehäuse beweglich.

Der Katalysator ist auf einen Träger aufgebracht, der adsorbierende Eigenschaften für einen Teil oder alle aus der Frischluft abzuscheidenden Schadstoffe haben kann.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die den Halbleiter enthaltende photokatalytisch wirksame Komponente in der Form voluminöser oberflächenreicher Strukturen mit einer hohen optischen Durchlässigkeit wie textile Gebilde in Formen von Gestirken, Vliesen oder anderen Wirrfasergebilden, offenporigen, grobblasigen Schäumen, Borstenbüschel und/oder strukturierte beflockte Oberflächen in einem Gehäuse annähernd radial um eine Photonenquelle angeordnet werden, die im Spektrum einen hohen Anteil von Photonen mit Wellenlänge zwischen 300 und 400 nm emittieren.

Dabei reicht es aus, wenn die Oberfläche nur teilweise mit Photokatalysatoren belegt ist. Es ist sogar zweckmäßig, wenn die Katalysatoren die Oberfläche nicht vollständig abdecken. Der Katalysator kann durch Fällung aus Lösungen oder Solen auf dem Träger niedergeschlagen werden.

Beispiele für Katalysatorträgermaterialien sind Metalldraht, Metallband, Streckmetalle, Aluminiumoxid-, Keramik-, Siliciumcarbid-, Kohle- und/oder Aktivkohlefasern.

Nach der erfindungsgemäßen Lehre ist es besonders wirkungsvoll, wenn die Katalysatorträger mit einem für Schadstoff wirksamen Adsorbens wie Alumogelen, Zeolithen, Aktivkohle, Kieselgelen oder Gemischen daraus beschichtet sind, das als Speicher für die Schadstoffe wirkt, wenn diese in besonders hoher Konzentration auftreten. Auch weil weit weniger als 50% der Katalysatoroberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt von den Photoquanten erreicht werden, ist es vorteilhaft, den Katalysator auf adsorptiv wirksamem Material niederzuschlagen. Die als Sorbat deponierten Schadstoffe können von dieser Deponie dann kontinuierlich an die photokatalytisch aktiven Stellen diffundieren, wo sie dann mineralisiert werden.

Weiterhin können die Katalysatorträger mit Kurzfasern oder mit oberflächenreichen sorptionsaktiven Stoff-

fen wie Aktivkohle, Adsorberharzen, Aerogelflocken und/oder Rußen beflocht sein, wobei die Beflockung unter Anwendung eines physikalisch und/oder chemisch härtbaren Bindemittels erfolgt.

Es kann daher vorteilhaft sein, wenn die Beschichtung des Katalysatorträgers durch Besprühen oder Bedampfen in der Weise erfolgt, daß sich danach der Katalysator nur an den von den Photonen erreichten radial um die Photonenquelle befindlichen oder durch die Spiegelung belichteten Stellen des Katalysatorträgers befindet.

Die katalytische Wirkung des Photokatalysators kann dadurch gesteigert werden, daß als Co-Katalysator ein Metall aus der Platingruppe (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os) Verwendung findet. Als Photokatalysator werden vorzugsweise Halbleiter wie Titanoxid, Titanate oder Zinkoxid verwendet. Die Beschichtung der Katalysatoroberfläche kann z. B. durch Bedampfen, Besprühen oder Eintauchen mit bzw. in Lösungen von Titanverbindungen oder Titansäureestern, löslichen Bariumverbindungen wie Bariumchlorid, Bariumacetat oder lösliche Zinkverbindungen wie Zinkchlorid oder Zinkacetat erfolgen.

Es ist auch möglich, die adsorptiv wirkende Gel-Komponente zusammen mit der Titanverbindung auszufällen, oder auch ausschließlich die Titanverbindung geförmig auf dem Katalysatorträger auszufällen, wobei die obere  $\text{TiO}_2$ -Schicht als Adsorbens wirkt und die oberflächliche Beschichtung die photokatalytische Funktion beibehält.

Durch Hydrolyse mittels vorzugsweise Wasserdampf und thermische Behandlung können die Verbindungen als  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{ZnO}$  auf dem Katalysatorträger ausgefällt werden.

Das gilt analog für Platinmetalle wie Pt oder Pd als Co-Katalysator, die vorzugsweise den  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{ZnO}$ -Precursorverbindungen, sofern Lösungen eingesetzt werden, die nicht reduzierend wirken, in Form ihrer löslichen Salze zugesetzt werden. Dabei empfiehlt es sich, die Platinmetalle durch Begasung mit Wasserstoff oder Formaldehyd bzw. Eintauchen des Katalysatorträgers in Formaldehydlösung auf dem Katalysatorträger auszufällen. Die Ausfällung kann vor oder nach der Ausfällung der photokatalytisch wirksamen Verbindungen erfolgen.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Katalysator und die Photonenquelle sich zueinander fortwährend oder gelegentlich in Bewegung befinden, weil dadurch — im Gegensatz zu einer im Bezug auf den Katalysator fixen Photonenquelle — ein größerer Teil der Katalysatoroberfläche erreicht werden kann. Die Bewegung der Photonenquelle, bei der es sich um eine UV-Lampe handeln kann, kann im Fahrzeug einfach dadurch erreicht werden, daß z. B. die UV-Lampe beweglich, z. B. federnd aufgehängt wird, so daß die ungleichförmige Bewegung des Fahrzeuges schwingende oder pendelnde Bewegungen der Photonenquelle relativ zu dem Katalysator induziert.

## Beispiele

### Beispiel 1

Ein zu einem Hohlzylinder von 10 cm Durchmesser mit einem Hohlraumdurchmesser von 2 cm geformtes Edelstahlgestrick mit einer Zylinderlänge von 20 cm und einer Gestrickmaschenweite von 1 cm wird gesandstrahlt, entfettet und getrocknet. Danach wird es in eine 50%ige Natronwasserglaslösung getaucht, abtrop-

fen lassen und danach in ein Wirbelbett getaucht, das erzeugt wird, indem ein Rauchgasstrom von ca.  $40^\circ\text{C}$  durch Aktivkohlefasern, die auf ca. 3 mm Länge geschnitten sind, hindurchgeleitet wird. Dabei wird an das Edelstahlgestrick eine elektrische Spannung von 400 Volt Gleichstrom angelegt.

Nach wenigen Minuten ist die Wasserglaslösung erstarrt. Durch Eintauchen in 5%ige Salzsäure wird das Natriumcarbonat herausgelöst und anschließend mit Wasser nachgewaschen und trocknen lassen. Danach wird das Gestrick in eine 20%ige alkoholische Ethyltitanolösung eingetaucht und danach 10 min in einen annähernd  $40^\circ\text{C}$  warmen nahezu wassergesättigten Rauchgasstrom eingehängt und danach unter Stickstoff auf ca.  $300^\circ\text{C}$  erwärmt und so ca. 20 min belassen.

Der abgekühlte derart präparierte Katalysator wird in ein vorbereitetes, innen verspiegeltes Kunststoffgehäuse in senkrechter Position (bezogen auf das Fahrzeug) in dem PKW fixiert.

Danach wird ein zylindrischer UV-Hochdruck-Strahler in die zentrale Ausnehmung des fixierten Katalysatorbettes eingehängt und zwar so, daß der Quarzglasstrahler beweglich durch Federn am oberen und unteren Ende fixiert ist, wobei eine maximale Schwingungsamplitude der UV-Lampe von 5 cm beim Befahren einer relativ glatten Landstraße oder Autobahn gemessen wird.

Die Überprüfung der Wirksamkeit des entsprechend präparierten Katalysators wird in einem mehrere Kilometer langen Straßentunnel bezüglich der geruchssintensiven Schadstoffe olfaktometrisch vorgenommen und zwar derart, daß drei vorausfahrende Fahrzeuge (Marke Trabant) ungünstige Emissionsbelastung der Frischluft hervorrufen. Mit einer Geschwindigkeit von maximal 0,2 m/s wird die mechanisch vorgefilterte Außenluft durch das Katalysatorbett gezogen. Neben der olfaktometrischen Messung wird auch die CO-Konzentration gemessen. Es zeigt sich, daß nach 30 km Tunnelfahrt mit 70 km/h unter den genannten Bedingungen keine olfaktometrisch wahrnehmbaren Gerüche in der Reinluft feststellbar sind. Die CO-Konzentration in der Reinluft wird konstant zu 10% derjenigen der ungereinigten Luft gemessen.

### Beispiel 2

Der Versuch aus Beispiel 1 wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt mit der Ausnahme, daß die UV-Lampe fixiert eingebaut ist, also ohne die Möglichkeit zu schwingen.

Auch bei diesem Versuch werden olfaktometrisch keine reinluftseitigen Verunreinigungen festgestellt. Allerdings liegt die CO-Konzentration konstant bei 25% in der gereinigten Luft, bezogen auf den CO-Gehalt in der ungereinigten Luft.

### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch aus Beispiel 1 wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt, mit der Ausnahme, daß die UV-Lampe während des Versuchs nicht eingeschaltet wird. Bereits nach 10 km Tunnelfahrt wird ein deutlicher Geruch in der Reinluft feststellbar. Die CO-Konzentrationen liegen von Versuchsbeginn an in der gleichen Höhe wie diejenigen in der ungereinigten Luft.

Der Versuch aus Beispiel 1 wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt mit der Ausnahme, daß das Katalysatorbett aus einem Parfümflakon mit insgesamt 10 ml 3%iger Palladium(II)chlorid-Lösung eingesprüht wird. Danach wird bei Raumtemperatur getrocknet und dann wird das gesamte Katalysatorbett in eine 5%ige wäßrige Formaldehydlösung eingetaucht zur Ausfällung metallischen Palladiums auf dem Katalysatorträger bzw. dem Photokatalysator. Olfaktometrisch werden mit dem Katalysator die gleichen Ergebnisse erzielt wie in Beispiel 1. Die CO-Konzentration der gereinigten Luft liegt unter 1%, bezogen auf ungereinigte Tunnel-

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Frischluft- und Innenluftreinigung in Kraftfahrzeugen mittels eines mit Photonen bestrahlten Photokatalysators auf Halbleiterbasis, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu reinigende Luft über einen Katalysator oder eine Katalysatorkombination geleitet wird, der in einem fixierten Festbett angeordnet ist, und der mit einer Strahlung im Bereich von 300 bis 400 nm bestrahlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle und das Katalysatorfestbett relativ zueinander ununterbrochen oder zeitweise bewegt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysator ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe der Platinmetalle Verwendung finden.
4. Vorrichtung zur Frischluft- und Innenluftreinigung in Kraftfahrzeugen mittels eines mit Photonen bestrahlten Photokatalysators auf Halbleiterbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksame Komponente sowie ggf. der Cokatalysator in einem fixierten Festbett in einem Gehäuse radial um eine Strahlungsquelle angeordnet ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das das Katalysatorbett enthaltende Gehäuse sowie die nicht für den Photonendurchtritt notwendigen Teile der Photonenquelle innen bzw. außen verspiegelt sind.
6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle eine Quecksilberlampe ist, deren Strahlungsmaximum bei 300 bis 400 nm liegt.
7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle im Gehäuse beweglich ist.
8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Photokatalysator auf einem Träger aufgebracht ist, der adsorbierende Eigenschaften für einen Teil oder alle aus der Frischluft abzuscheidenden Schadstoffe hat.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Photokatalysator sowie ggf. die cokatalytisch wirkende Komponente in der Form voluminöser oberflächenreicher Strukturen mit hoher optischer Permeabilität wie textilen Gebilden in Form von Gestriken, Vliesen oder anderen Wirrfasergebilden, offenporigen Schäumen, Borstenbüscheln und/oder beflockten Oberflächen auf einem Katalysatorträger aufgebracht

ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Katalysatorträgers mit Photokatalysator und ggf. dem Co-Katalysator überwiegend auf der von Photonen bestrahlten Oberfläche des Katalysatorträgers geschieht.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträger Metalledraht, Metallband, Streckmetalle, Aluminiumoxidfasern, Keramikfasern, Siliziumcarbidfasern, Kohlefasern und/oder Aktivkohlefasern Verwendung finden.
12. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorträger mit adsorptionsfähigen Beschichtungen wie Kieselgel, Zeolithen, Alumogelen, Aktivkohle oder Gemischen davon beschichtet sind.
13. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger mit Kurzfasern beflockt ist.
14. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger mit oberflächenreichen sorptionsaktiven Stoffen wie Aktivkohle, Adsorberharzen, Aerogelflocken und/oder Rußen beflockt ist.
15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beflockung unter Anwendung eines physikalisch und/oder chemisch härtbaren Bindemittels erfolgte.